

Sind Metalloprotonencryptanden möglich? – DFT-Studie zur Protonenaffinität von [2.2.2]-analogen Metallocryptanden

Can Metallocryptands act as Proton Cages? – DFT Study of Proton Affinity in [2.2.2]-analogous Metallocryptands

Ralph Puchta und Andreas Scheurer

Anorganische Chemie, Department Chemie und Pharmazie, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen, Germany

Reprint requests to Dr. R. Puchta. Fax: (+49) 9131-85-26565. E-mail: ralph.puchta@chemie.uni-erlangen.de or Dr. A. Scheurer. Fax: (+49) 9131-85-27367. E-mail: andreas.scheurer@chemie.uni-erlangen.de

Z. Naturforsch. **2010**, 65b, 231–237; received December 18, 2009

Herrn Professor Rolf W. Saalfrank zum 70. Geburtstag gewidmet

Based on density functional calculations (RB3LYP/LANL2DZp) the bicyclic metallocryptand $[\text{Pd}_3(\text{L}^2)_2]$ [$(\text{L}^2)^{3-}$: 1,1',1''-nitrilotris(5,5-dimethylhexane-2,4-dione trianion)] shows the same high gas-phase basicity ($-257.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) as Lehn's [2.2.2] cryptand ($-254.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). This illustrates that the concept of metallotopomers adopted by Saalfrank *et al.* can be applied to design proton sponges as well as proton cryptands by metallosupramolecular coordination chemistry. The slightly higher gas-phase proton affinity of $[\text{Pd}_3(\text{L}^2)_2]$ compared to [2.2.2] can be attributed to the smaller cavity in the metallotopomer.

Key words: Metallocryptand, Cryptand, Proton Sponge, Proton Affinity, DFT Calculations

Einleitung

Der Übergang von den zweidimensionalen Protonenschwämmen, wie z. B. 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin [1] zu dreidimensionalen Molekülen führt u. a. zu bicyclischen organischen Cryptanden, die sich sowohl als Protonenfallen, als auch als Reagenzien zur selektiven Metallionenkomplexierung eignen [2–6]. Der bekannteste Vertreter ist der von Lehn und Mitarbeitern erstmals synthetisierte D_3 -symmetrische [2.2.2]-Cryptand (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan) [7], für den eine deutlich höhere Protonenaffinität beobachtet wurde als für den klassischen Protonenschwamm 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin [8, 9]. Die eingelagerten Protonen lassen sich kaum mehr aus den Hohlräumen entfernen [10, 11]. Die Struktur des innen protonierten oder doppelt protonierten Käfigs konnte durch zahlreiche Röntgeneinkristallstrukturanalysen bestimmt werden. Interessant hierbei ist, dass auch diese Strukturen die große konformative Flexibilität widerspiegeln, die für die selektive Komplexierung von Metallionen nötig ist. In den einzelnen Kristallstruk-

turen von $[\text{2H} \subset \text{2.2.2}]^{2+}$ finden sich deutlich unterschiedliche Abstände und Winkel, wofür in erster Linie Packungseffekte und die Einflüsse von benachbarten Molekülen verantwortlich sind [12]. Diese Umgebungseinflüsse erschweren den Vergleich zwischen Gasphasenrechnung und Kristallstruktur. Bei dem Vergleich einer möglichst wenig von äußeren Einflüssen belasteten experimentellen Struktur [13] mit der DFT-Struktur wurden teilweise guten Übereinstimmungen gefunden. Dies zeigt, dass das gerechnete Molekül als unbeeinflusster Grenzfall betrachtet werden kann (Abb. 1). Auch die *exo*-cyclische Zweifachprotonierung ist möglich und mittels Kristallstrukturanalyse nachweisbar, vorausgesetzt, dass starke intermolekulare Wasserstoffbrücken aufgebaut werden können [14].

Saalfrank *et al.* erkannten als eine der Ersten, dass sich analoge Topologien zu den rein organischen Cryptanden und Cryptaten gewinnen lassen, wenn man geeignete Metallionen mit passenden Liganden kombiniert [15]. So gelang sowohl der Aufbau von Metallocoronaten analog zu den Kronenethern [16] als auch die Synthese von {2}- und {3}-Metallocryptanden mit teilweise unerwarteten Eigenschaften (z. B. Ionen-

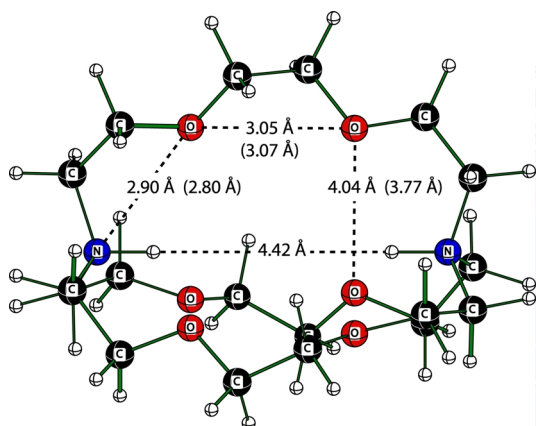


Abb. 1. Doppelt protoniertes $[2H<2.2.2]^{2+}$: Vergleich der berechneten (B3LYP/LANL2DZp) und der gemittelten röntgenographischen Abstände (in Klammern); $d(N\cdots N)$ (Röntgenstruktur): 6.38 Å, $d(N\cdots N)$ (RB3LYP/LANL2DZp): 6.49 Å [O rot, N blau, C schwarz, H weiß (Farbe online)].

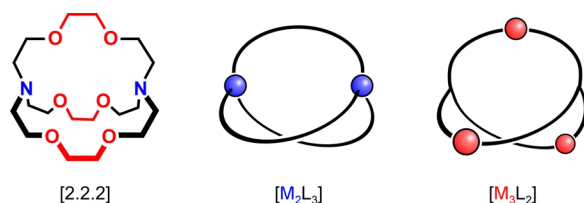


Abb. 2. [2.2.2]-Cryptand und dessen metallosupramolekulare Analoga $[M_2L_3]$ und $[M_3L_2]$, ausgehend von di- bzw. tripodalen Liganden und geeigneten Metallionen [M blau bzw. rot, O rot, N blau, C bzw. schematischer Ligand schwarz (Farbe online)].

leitfähigkeit) [17, 18]. Geht man vom bekanntesten organischen {2}-Cryptanden [2.2.2] aus (Abb. 2, links), so kann man zwei unterschiedliche Arten von Metallocryptanden erzeugen. Ersetzt man die Brückenkopf-Stickstoffatome in [2.2.2] durch Metallionen, die von geeigneten Chelatsystemen koordiniert werden, so gelangt man zu Cryptanden des Typs $[M_2L_3]$, bestehend aus zwei Metallionen und drei dipodalen, z. B. bisbidentaten, Liganden (Abb. 2, Mitte) [19].

Ersetzt man hingegen die drei verbrückenden $O-C_2H_4-O$ -Einheiten in [2.2.2] durch Metallchelatsysteme unter Zuhilfenahme von tripodalen Liganden, so gelangt man zu {2}-Metallocryptanden vom Typ $[M_3L_2]$ (Abb. 2, rechts) [20].

Untersuchungen zur Protonenaffinität an {2}-Metallocryptanden $[Fe_2(H^NL^1)_3][FeCl_4]_3$ [21–23] und {3}-Metallocryptanden $[In_4(H^NL^2)_4][ClO_4]_4$ [24] mittels dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen und Röntgeneinkristallstrukturanalysen haben gezeigt,

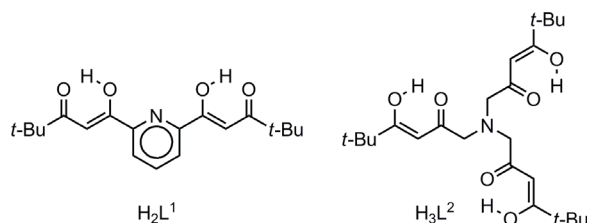


Abb. 3. Strukturen der zur Synthese der {2}- bzw. {3}-Metallocryptanden verwendeten dipodalen, pentadentaten bzw. tripodalen, heptadentaten Liganden H_2L^1 und H_3L^2 in ihrer Ketoenolform.

dass die aus geometrischen Gründen nach innen gerichteten Stickstoffatome der Liganden (Abb. 3) protoniert vorliegen. Somit wird die durch die freien Elektronenpaare am Stickstoff- und Sauerstoffatom aufgebaute Elektronendichte im Hohlraum der {2}- und {3}-Metallocryptanden reduziert, was letztendlich die gebildeten Struktur motive stabilisiert und zugänglich macht.

In dieser Studie soll überprüft werden, ob sich neben der Topologie auch die stark basischen Eigenschaften des rein organischen Lehn'schen Cryptanden [2.2.2] auf metallosupramolekulare Cryptanden wie $[Pd_3(L^2)_2]$ übertragen lassen, und ob diese auch als dreidimensionale Protonenschwämme bzw. Protonencryptanden wirken können. Komplexe des Typs $[Pd_3(L^2)_2]$ wurden jüngst durch Umsetzung des Liganden H_3L^2 mit Palladium(II)-Ionen experimentell zugänglich [25].

Ergebnisse und Diskussion

Gasphasenprotonenaffinität

Das wichtigste Werkzeug zur quantenchemischen Untersuchung von Superbasen stellt die Berechnung der Gasphasenprotonenaffinität dar. Während die üblichen Stickstoffbasen wie Ammoniak, Trimethylamin oder Pyridin in einem Protonenaffinitätsbereich zwischen 200 und 225 kcal mol⁻¹ liegen, zeigen die Protonenschwämme mit Protonenaffinitäten von 240 bis über 250 kcal mol⁻¹ eine erhöhte Basizität. Käfige wie der [1.1.1]- oder [2.2.2]-Cryptand liegen mit den freigesetzten Energien für die Innenprotonierung des Brückenkopf-Stickstoffatoms im selben Bereich und haben sich, da dreidimensional, auch experimentell als Protonenschwämme bzw. als -cryptanden erwiesen.

Berechnet man die freigesetzte Energie (Abb. 4 und Tabelle 1) für die erste Protonierung des Brückenkopf-

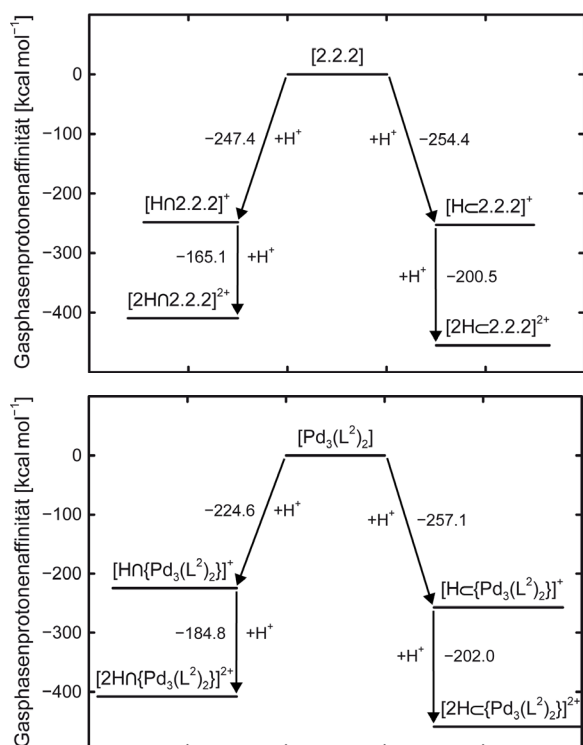


Abb. 4. Berechnete (B3LYP/LANL2DZp) Gasphasenprotonenaffinitäten für die einzelnen Protonierungsschritte an [2.2.2] und [Pd₃(L²)₂].

Stickstoffatoms im Inneren des Metallocryptanden [Pd₃(L²)₂], so findet man mit -257 kcal mol⁻¹ einen Wert, der sich von den -254 kcal mol⁻¹ für die erste Protonierung an [2.2.2] nur durch 3 kcal mol⁻¹ unterscheidet. Auch die zweite Innenprotonierung liegt beim organischen und beim Metalloprotonencryptanden im selben Bereich: -202 kcal mol⁻¹ für die zweite Innenprotonierung von [H $\subset$ {Pd₃(L²)₂}]⁺ bzw. -201 kcal mol⁻¹ im Falle von [H $\subset$ 2.2.2]⁺. Vergleicht man die hierzu alternativen Außenprotonierungen, so findet man wieder in beiden Cryptanden ein ähnliches Bild. Die exohedrale Protonierung ist energetisch deutlich ungünstiger als die endohedrale. Für die zu [H $\cap$ 2.2.2]⁺ führende exohedrale Protonierung ergibt sich ein Wert, der um 7 kcal mol⁻¹ (-247 kcal mol⁻¹) ungünstiger ist als für die endohedrale. Im Fall von [Pd₃(L²)₂] ist der Energieunterschied mit 32.5 kcal mol⁻¹ noch deutlich ungünstiger für die Anlagerung eines Protons an der Außenseite des Käfigs. Die Außenprotonierung liefert nur -225 kcal mol⁻¹. Erwartungsgemäß sind auch die zweiten exohedralen Protonierungen an beiden Cryptanden energetisch

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete (RB3LYP/LANL2DZp) Protonenaffinitäten im Vergleich.

	Protonenaffinität (exp.) [26] [kcal mol ⁻¹]	Protonenaffinität (RB3LYP/LANL2DZp) [kcal mol ⁻¹]
NH ₃	-202.3	-206.0
Pyridin	-219.9	-222.1
1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin	-241.5	-247.3
N(CH ₃) ₃	-224.8	-226.5
N(C ₂ H ₅ OH) ₃	–	-246.0
Porphyrin-334	–	-265.7 ^a [9]
[H $\subset$ 1.1.1] ⁺	–	-251.8 [8]
[H $\cap$ 1.1.1] ⁺	–	-231.8 [8]
[H $\subset$ 2.2.2] ⁺	–	-254.4
[H $\cap$ 2.2.2] ⁺	–	-247.4
[H $\subset$ {Pd ₃ (L ²) ₂ }] ⁺	–	-257.1
[H $\cap$ {Pd ₃ (L ²) ₂ }] ⁺	–	-224.6

^a Dieser Wert wurde auf B3LYP/6-31G*-Niveau berechnet.

deutlich ungünstiger als die endohedralen (Abb. 4 und Tabelle 1).

Strukturvergleich

Wodurch wird diese erhöhte Gasphasenprotonenaffinität in [Pd₃(L²)₂] im Vergleich zu [2.2.2] verursacht? Ein Strukturvergleich zwischen den unprotonierten und den protonierten Spezies zeigt auf, dass die Kavität in [Pd₃(L²)₂] etwas kleiner ist als in [2.2.2], aber dieselbe Anzahl von Donoratomen mit ihren freien Elektronenpaaren zur Elektronendichte im Käfig beitragen. Dieser Größenunterschied kann z. B. an den N...N-Abständen im leeren Cryptanden abgelesen werden. Mit 6.03 Å in [Pd₃(L²)₂] ist dieser deutlich kürzer als der analoge N...N-Abstand von 6.40 Å in [2.2.2]. Ein ähnliches Bild zeichnen auch die N...O- und O...O-Abstände. Während der [Pd₃(L²)₂]-Cryptand einen N...O-Abstand von 2.78 Å bzw. einen O...O-Abstand von 2.75 Å hat, liegen die analogen Werte im organischen Cryptanden bei knapp über 3 Å (N...O-Abstand 3.08 Å und O...O-Abstand 3.06 Å) (Abb. 5). Der Ursprung für die Erniedrigung der Symmetrie des Metallocryptanden zu C₂ ist in der Kombination kleinerer Hohlraum mit ähnlicher Elektronendichte zu suchen, denn ebenso wie für [2.2.2] kann auch für [Pd₃(L²)₂] eine D₃-symmetrische Struktur berechnet werden. Im Gegensatz zu [2.2.2] erhält man im Fall von [Pd₃(L²)₂] einen Sattelpunkt höherer Ordnung [27], der aber ein zur C₂-Struktur energetisch gleich liegendes Konformer darstellt. Obwohl die Symmetrie von [Pd₃(L²)₂] auf C₂ (die C₂-Achse geht durch eines der Pd-Zentren und den Mittelpunkt des

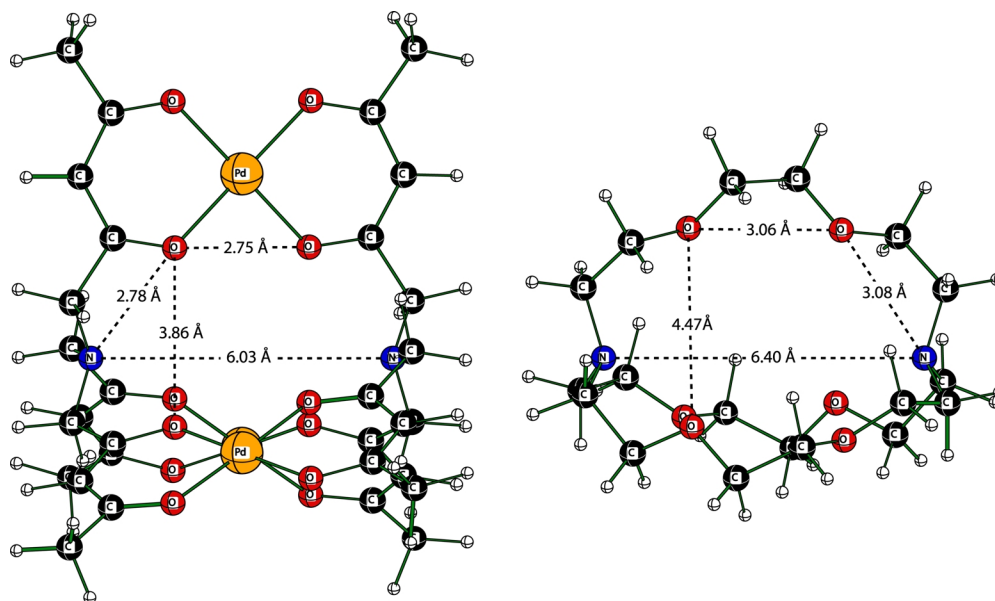


Abb. 5. Vergleich einiger ausgewählter Bindungslängen der berechneten Strukturen (B3LYP/LANL2DZp) von $[Pd_3(L^2)_2]$ und $[2.2.2]$ [Pd orange, O rot, N blau, C schwarz, H weiß (Farbe online)].

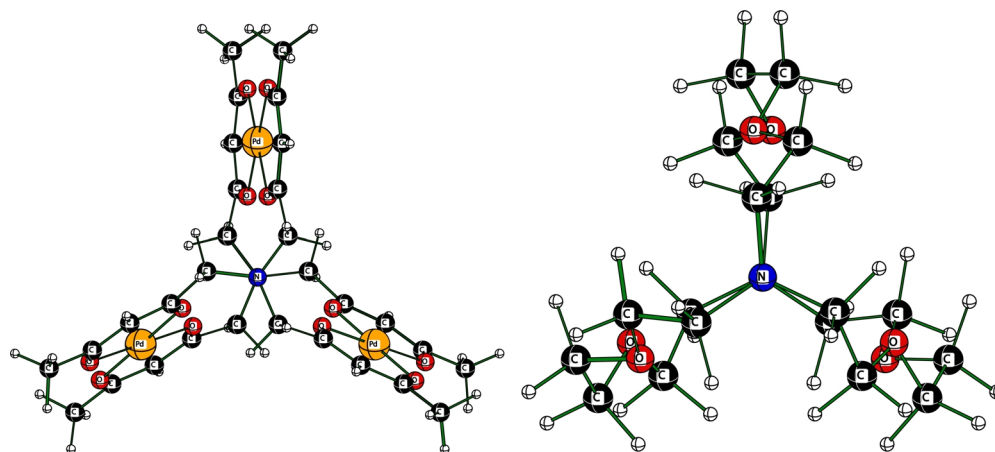


Abb. 6. Helicale Seitenansicht der berechneten Strukturen (B3LYP/LANL2DZp) von $[Pd_3(L^2)_2]$ und $[2.2.2]$ [Pd orange, O rot, N blau, C schwarz, H weiß (Farbe online)].

Komplexes) reduziert ist, sieht man in Abb. 6 deutlich die helicale Struktur entlang der N–N-Achse, wie auch vom $[2.2.2]$ bekannt.

Der Vergleich der beiden *endo*-monoprotonierten Spezies zeigt ein ähnliches Bild. Die berechnete Bindungslänge zwischen dem eingelagerten Proton und dem protonierten Stickstoffatom ist mit 1.04 Å identisch, obwohl das benachbarte Stickstoffatom und die angrenzenden Sauerstoffatome mit ihren die Elektronendichte im Käfiginneren aufbauenden, freien

Elektronenpaaren unterschiedlich weit entfernt sind (Abb. 7). Das gegenüberliegende Stickstoffatom in $[H\subset\{Pd_3(L^2)_2\}]^+$ ist mit 4.90 Å deutlich näher als im $[H\subset 2.2.2]^+$ mit 5.34 Å. Ebenso auf rund 90 % verkürzt finden wir den N–H...O-Abstand in $[H\subset\{Pd_3(L^2)_2\}]^+$ mit 2.23 Å im Vergleich zum organischen Käfig mit 2.51 Å. Als Folge der Innenprotonierung verändern sich auch die O...O-Abstände minimal. Während im protonierten Metallocryptanden die O...O-Abstände um 0.02 Å geringfügig auf 2.77 Å

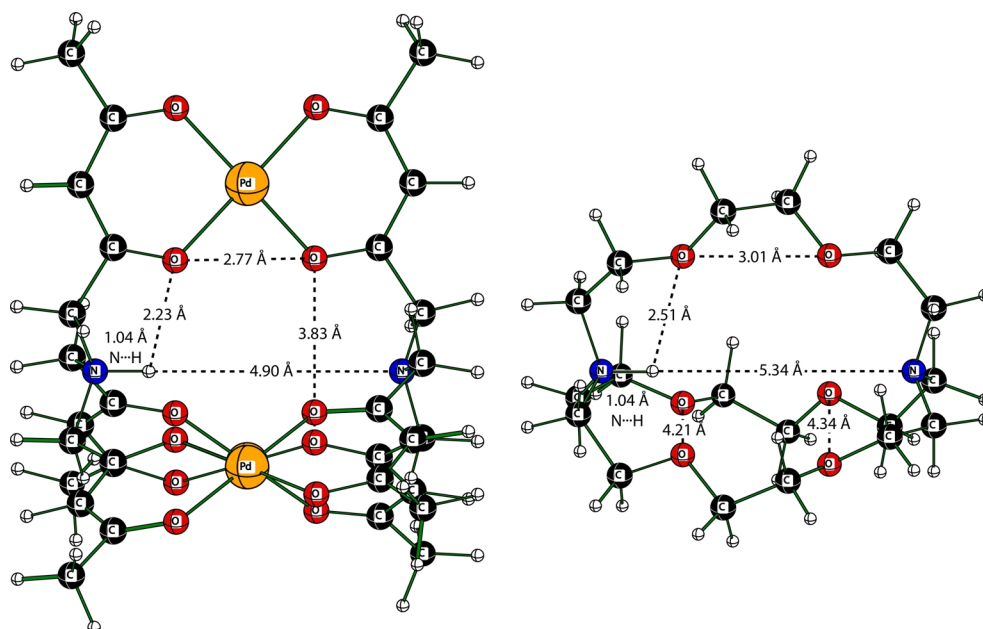


Abb. 7. Vergleich der berechneten Strukturen (B3LYP/LANL2DZp; Einfachprotonierung) von $[\text{H}\{\text{Pd}_3(\text{L}^2)_2\}]^+$ und $[\text{H}\{2.2.2\}]^+$ [Pd orange, O rot, N blau, C schwarz, H weiß (Farbe online)].

verlängert werden, verkürzen sie sich in $[\text{H}\{2.2.2\}]^+$ um $0.03 \text{ \AA}$ auf $3.01 \text{ \AA}$. Auch die weitere, zweite *endo*-Protonierung von $[\text{H}\{\text{Pd}_3(\text{L}^2)_2\}]^+$ bzw. $[\text{H}\{2.2.2\}]^+$ zu $[\text{H}\{\text{Pd}_3(\text{L}^2)_2\}]^{2+}$ und $[\text{H}\{2.2.2\}]^{2+}$ ist mit 202 und $201 \text{ kcal mol}^{-1}$ wieder nahezu gleich, mit einer leicht höheren Gasphasenprotonenaffinität des kleineren Metallocryptanden.

Deutlich unterschiedlicher verhalten sich die beiden Cryptatsysteme bei der *exo*-Monoprotonierung. Ist in beiden Fällen die Außenprotonierung deutlich benachteiligt gegenüber der Innenprotonierung, so fällt doch auf, dass die Außenprotonierung des Lehn'schen Cryptanden im Vergleich zu $[\text{Pd}_3(\text{L}^2)_2]$ um mehr als 22 kcal mol^{-1} begünstigt ist (Tabelle 1). Der Grund hierfür kann in einer deutlich stärkeren Verzerrung des Käfigs durch die *exo*-Protonierung bei $[\text{Pd}_3(\text{L}^2)_2]$ als bei $[2.2.2]$ gefunden werden. Im zweiten Schritt, hin zum zweifach *exo*-cyclisch protonierten $[\text{H}\{\text{Pd}_3(\text{L}^2)_2\}]^{2+}$ und $[\text{H}\{2.2.2\}]^{2+}$, wird diese Diskrepanz wieder ausgeglichen, so dass für beide Außenprotonierungsreaktionen in Summe rund $410 \text{ kcal mol}^{-1}$ freigesetzt wurden.

Schlussbemerkung

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen eindeutig, dass der $[\text{Pd}_3(\text{L}^2)_2]$ -Cryptand nicht nur als Metalltopomer

des Lehn'schen $[2.2.2]$ -Cryptanden angesehen werden kann, sondern dass er auch die hohe Protonenaffinität seines organischen Analogons aufweist. Der Cryptand $[\text{Pd}_3(\text{L}^2)_2]$ gehört somit zu einer neuen Klasse von Superbasen und Protonenschwämmen, die mit den Mitteln der metallosupramolekularen Koordinationschemie Metalloprotonenschwämme und Metalloprotonencryptanden aufbauen kann. Des Weiteren zeigen die vorstehenden Ergebnisse deutlich, dass der Hohlraum im Inneren des $[\text{Pd}_3(\text{L}^2)_2]$ -Cryptanden etwas kleiner ist als im $[2.2.2]$ -Cryptanden. Dies legt nahe, dass man für den Metallocryptanden im Vergleich zum Lehn'schen Cryptanden eine zu kleineren Ionenradien verschobene Ionenselektivität erwarten darf. Erste quantenchemische Studien hierzu scheinen diese Erwartung zu bestätigen [28].

Computerchemische Methode

Alle Strukturen wurden, falls nicht anders vermerkt, vollständig mit GAUSSIAN 03 [29] auf B3LYP/LANL2DZp-Niveau [30–32] (LANL2DZ [33] erweitert mit Polarisationsfunktionen) optimiert und mittels Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen eindeutig als Grundzustände charakterisiert. Aus Gründen der Rechenzeitökonomie wurden die experimentell wichtigen *tert*-Butylgruppen durch Methyl-

gruppen ersetzt. Wie Vergleichsrechnungen zeigen, gibt diese Methode Strukturen (Abb. 1) und Gasphasenprotonenaffinitäten (Tabelle 1) gut wieder [8, 26].

Zusatzinformation

Die xyz-Koordinaten der besprochenen Spezies sind als Zusatzinformation online verfügbar: <http://www.znaturforsch.com/ab/v65b/c65b.htm>.

Dank

Wir bedanken uns bei Prof. Dr. R. van Eldik (Erlangen), Prof. Dr. Z. Maksić (Zagreb) und Dr. R. Vianello (Zagreb) für hilfreiche Gespräche, sowie bei Prof. Dr. T. Clark (Erlangen) und U. Niegratschka (Erlangen) für die freundliche Unterstützung dieses Projekts. Ferner danken wir dem RRZ Erlangen für die großzügig gewährte Rechenzeit. Dieses Projekt wurde unterstützt durch den DAAD (PPP Kroatien) und die DFG.

- [1] a) I. Despotović, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4709–4712; b) I. Despotović, Z. B. Maksić, R. Vianello, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3402–3413; c) V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulou, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15738–15743; d) G. Bucher, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4172–4175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4039–404; e) M. L. Hallensleben, H. Kansy, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 231–235; f) A. F. Pozharskii, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, 67, 3–27; g) H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 895–909; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 865–879; h) R. Schwesinger, M. Mißfeldt, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1210–1212; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1165–1167, und dort zitierte Literatur.
- [2] M. Galle, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, R. van Eldik, *Z. Phys. Chem* **2005**, 220, 511–523.
- [3] E. Pasgreta, R. Puchta, M. Galle, N. J. R. van Eikema Hommes, R. van Eldik, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2007**, 58, 81–88.
- [4] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6700–6707.
- [5] J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 49–57.
- [6] B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [7] a) B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 34, 2885–2888; b) B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 34, 2889–2892.
- [8] R. Puchta, M. Galle, N. J. R. van Eikema Hommes, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b, 1327–1334.
- [9] M. Klisch, P. Richter, R. Puchta, D.-P. Häder, W. Bauer, *Helv. Chim. Acta* **2007**, 90, 488–511.
- [10] J. Cheney, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 487–489.
- [11] T. von Hirschheydt, V. Wolfart, R. Gleiter, H. Irngartinger, T. Oeser, F. Rominger, F. Eisenträger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2000**, 175–183, und dort zitierte Literatur.
- [12] a) M. Farahbakhsh, P. Kögerler, H. Schmidt, D. Rehder, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 111–114; b) M. Farahbakhsh, H. Schmidt, D. Rehder, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1123–1127; c) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4972–4973; d) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1937–1939; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1828–1830; e) G. R. Willey, P. R. Meehan, M. D. Rudd, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3173–3177; f) A. N. Chekhlov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2008**, 53, 1197–1202; g) A. N. Chekhlov, *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, 33, 90–95; h) P. C. Junka, C. L. Raston, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 595–599; i) S. J. Dalgarno, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **2002**, 2216–2217.
- [13] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2592–2593.
- [14] a) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **1997**, 477–478; b) A. N. Chekhlov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, 51, 397–401.
- [15] R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8924–8956; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8794–8824.
- [16] R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Kareth, V. Seitz, F. Hampel, D. Stalke, M. Teichert, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 182–184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 172–174.
- [17] a) R. W. Saalfrank, V. Seitz, D. L. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1313–1317; b) R. Puchta, B. Roling, A. Scheurer, V. Weiskopf, F. Hampel, N. J. R. van Eikema Hommes, H.-U. Hummel, *Solid State Ionics* **2008**, 179, 489–494.
- [18] a) R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1697–1699; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1621–1623; b) R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihs, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1085–1087; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 993–995.
- [19] Für kürzlich erschienene Veröffentlichungen zu [M₂L₃], vgl.: a) E. Terazzi, L. Guénée, B. Bocquet, J.-F. Lemonnier, N. Dalla Favera, C. Piguet, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12719–12732; b) R. W. Saalfrank,

- U. Reimann, A. Scheurer, F. Hampel, C. Goebel, R. Herbst-Irmer, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 365–370; c) Y. Sunatsuki, R. Kawamoto, K. Fujita, H. Maruyama, T. Suzuki, H. Ishida, M. Kojima, S. Iijima, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8784–8795; d) C. R. K. Glasson, G. V. Meehan, J. K. Clegg, L. F. Lindoy, J. A. Smith, F. R. Keene, C. Motti, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10535–10538; e) M. Albrecht, S. Schmid, S. Dehn, C. Wickleder, S. Zhang, A. P. Bassett, Z. Pikramenou, R. Fröhlich, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1755–1762; f) C. R. Rice, C. J. Baylies, L. P. Harding, J. C. Jeffery, R. L. Paul, M. D. Ward, *Polyhedron* **2003**, *22*, 755–762.
- [20] Für kürzlich erschienene Veröffentlichungen zu $[M_3L_2]$, vgl.: a) C. G. Claessens, I. Sanchez-Molina, T. Torres, *Supramol. Chem.* **2009**, *21*, 44–47; b) B. Brusilowskij, S. Neubacher, C. A. Schalley, *Chem. Commun.* **2009**, 785–787; c) L. Yan, Z. Wang, M.-T. Chen, N. Wu, J. Lan, X. Gao, J. You, H.-M. Gau, C.-T. Chen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11601–11609; d) H.-K. Liu, X. Huang, T. Lu, X. Wang, W.-Y. Sun, B.-S. Kang, *Dalton Trans.* **2008**, 3178–3188; e) A. Westcott, J. Fisher, L. P. Harding, P. Rizkallah, M. J. Hardie, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2950–2951; f) H.-B. Yang, K. Ghosh, B. H. Northrop, P. J. Stang, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1561–1564.
- [21] V. Seitz, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2000**.
- [22] R. Puchta, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2003**.
- [23] R. W. Saalfrank, A. Dresel, V. Seitz, S. Trummer, F. Hampel, M. Teichert, D. Stalke, C. Stadler, J. Daub, V. Schünemann, A. X. Trautwein, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2058–2061.
- [24] R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, F. W. Heinemann, R. Puchta, W. Bauer, D. Stern, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9073–9077; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8941–8945.
- [25] A. Scheurer, H. Maid, R. W. Saalfrank, in Vorbereitung.
- [26] Y. K. Lau, P. P. S. Saluja, P. K. Barle, R. W. Alder, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7328–7333.
- [27] NImag 2.
- [28] R. Puchta, A. Scheurer, H. Maid, R. W. Saalfrank, R. van Eldik, in Vorbereitung.
- [29] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, GAUSSIAN 03 (revision C.02), Gaussian, Inc., Wallingford, CT (USA) **2004**.
- [30] a) A. D. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; c) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [31] S. Huzinaga (Ed.), *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [32] Die Leistungsfähigkeit dieser Methode ist wohl dokumentiert; vgl. z. B.: a) S. Klaus, H. Neumann, H. Jiao, A. Jacobi von Wangelin, D. Gördes, D. Strübing, S. Hübner, M. Hatley, C. Weckbecker, K. Huthmacher, T. Riermeier, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3685–3700; b) P. Illner, A. Zahl, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, P. Wasserscheid, R. van Eldik, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3567–3576; c) R. Puchta, R. Meier, N. van Eikema Hommes, R. van Eldik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4063–4067; d) R. Puchta, R. Meier, R. van Eldik, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 889–897; e) P. Illner, R. Puchta, F. W. Heinemann, R. van Eldik, *Dalton Trans.* **2009**, 2795–2801; f) T. Soldatović, M. Shoukry, R. Puchta, Ž. D. Bugarčić, R. van Eldik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2261–2270.
- [33] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298; c) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.

Sind Metalloprotonencryptanden möglich? – DFT-Studie zur Protonenaffinität von [2.2.2]-analogen Metallocryptanden

Can Metallocryptands act as Proton Cages? – DFT Study of Proton Affinity in [2.2.2]-analogous Metallocryptands

Ralph Puchta und Andreas Scheurer

Anorganische Chemie, Department Chemie und Pharmazie, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen, Germany

Reprint requests to Dr. R. Puchta. Fax: (+49) 9131-85-26565. E-Mail: ralph.puchta@chemie.uni-erlangen.de or Dr. A. Scheurer. Fax: (+49) 9131-85-27367. E-Mail: andreas.scheurer@chemie.uni-erlangen.de.

Z. Naturforsch. **2010**, *65b*, 231 – 237; received December 18, 2009

Herrn Professor Rolf W. Saalfrank zum 70. Geburtstag gewidmet

xyz-Koordinaten der besprochenen Komplexe

62

[2.2.2] B3LYP/LANL2DZp

O	-0.15757	1.76518	1.52359
O	-2.15268	-2.23629	1.52359
O	2.31025	-1.96337	1.52359
O	0.15757	1.76518	-1.52359
O	-2.31025	-1.96337	-1.52359
O	2.15268	-2.23629	-1.52359
C	0.38376	2.74510	0.65808
C	-3.27198	-2.25745	0.65808
C	2.88822	-2.92214	0.65808
C	-0.38376	2.74510	-0.65808
C	-2.88822	-2.92214	-0.65808

C	3.27198	-2.25745	-0.65808
N	0.00000	-0.81150	-3.20124
N	0.00000	-0.81150	3.20124
C	0.09867	0.58856	-3.61738
C	-1.26182	-1.42608	-3.61738
C	1.16315	-1.59698	-3.61738
C	-0.09867	0.58856	3.61738
C	-1.16315	-1.59698	3.61738
C	1.26182	-1.42608	3.61738
C	-0.62447	1.56641	-2.68743
C	-1.74709	-2.54126	-2.68743
C	2.37157	-1.45964	-2.68743
C	0.62447	1.56641	2.68743
C	-2.37157	-1.45964	2.68743
C	1.74709	-2.54126	2.68743
H	-0.28074	0.73573	-4.65178
H	-1.19957	-1.82824	-4.65178
H	1.48031	-1.34198	-4.65178
H	0.28074	0.73573	4.65178
H	-1.48031	-1.34198	4.65178
H	1.19957	-1.82824	4.65178
H	1.15515	0.88640	-3.62850
H	-2.04800	-0.66005	-3.62850
H	0.89284	-2.66084	-3.62850
H	-1.15515	0.88640	3.62850
H	-0.89284	-2.66084	3.62850
H	2.04800	-0.66005	3.62850
H	-1.62471	1.18432	-2.41583
H	-0.91608	-3.21645	-2.41583
H	2.54079	-0.40237	-2.41583
H	1.62471	1.18432	2.41583
H	-2.54079	-0.40237	2.41583
H	0.91608	-3.21645	2.41583
H	-0.76442	2.52791	-3.22216

H	-2.50980	-3.14321	-3.22216
H	3.27422	-1.81919	-3.22216
H	0.76442	2.52791	3.22216
H	-3.27422	-1.81919	3.22216
H	2.50980	-3.14321	3.22216
H	-0.31233	3.74628	-1.12811
H	-3.79099	-3.36087	-1.12811
H	4.10331	-2.81990	-1.12811
H	0.31233	3.74628	1.12811
H	-4.10331	-2.81990	1.12811
H	3.79099	-3.36087	1.12811
H	-1.44983	2.54689	-0.44624
H	-2.18353	-3.74628	-0.44624
H	3.63336	-1.23510	-0.44624
H	1.44983	2.54689	0.44624
H	-3.63336	-1.23510	0.44624
H	2.18353	-3.74628	0.44624

63

[H in 2.2.2] (1+) B3LYP/LANL2DZp

H	0.63711	-0.20402	-2.12197
O	1.65079	2.00531	-1.50609
O	2.04360	-2.18656	-1.50609
O	-1.78307	-0.43081	-1.50609
O	1.47234	2.15544	1.49940
O	2.26284	-2.10708	1.49940
O	-1.82386	-0.66041	1.49940
C	1.66721	3.16713	-0.66353
C	3.04156	-2.78168	-0.66353
C	-2.79744	-0.99750	-0.66353
C	2.35835	2.84952	0.65117
C	2.42093	-3.22143	0.65117
C	-2.86796	-0.24015	0.65117

N	0.63711	-0.20402	3.22111
N	0.63711	-0.20402	-3.15818
C	1.03950	1.14043	3.64101
C	1.60023	-1.22472	3.64101
C	-0.72841	-0.52776	3.64101
C	1.38058	1.03027	-3.63511
C	1.33429	-1.46503	-3.63511
C	-0.80355	-0.17729	-3.63511
C	2.08377	1.78217	2.72841
C	1.63386	-2.44996	2.72841
C	-1.80631	0.05574	2.72841
C	1.11419	2.26272	-2.77938
C	2.53483	-1.85055	-2.77938
C	-1.73769	-1.02422	-2.77938
H	1.43034	1.15023	4.67988
H	1.41331	-1.56810	4.67988
H	-0.93232	-0.19418	4.67988
H	1.09037	1.19226	-4.67988
H	1.61969	-1.29470	-4.67988
H	-0.79874	-0.50962	-4.67988
H	0.16078	1.79781	3.63444
H	2.60890	-0.79242	3.63444
H	-0.85836	-1.61744	3.63444
H	2.44975	0.80320	-3.59243
H	0.60307	-2.27742	-3.59243
H	-1.14149	0.86216	-3.59243
H	2.92286	1.09065	2.53704
H	0.61545	-2.83087	2.53704
H	-1.62698	1.12817	2.53704
H	0.03794	2.50959	-2.72698
H	3.28675	-1.04193	-2.72698
H	-1.41336	-2.07972	-2.72698
H	2.49488	2.67780	3.23213
H	2.20396	-3.25380	3.23213

H	-2.78750	-0.03605	3.23213
H	1.61960	3.11224	-3.27543
H	3.01783	-2.71300	-3.27543
H	-2.72610	-1.01129	-3.27543
H	2.67495	3.80498	1.11280
H	3.09008	-3.97334	1.11280
H	-3.85371	-0.44369	1.11280
H	2.21733	3.97334	-1.17902
H	3.46470	-3.66121	-1.17902
H	-3.77070	-0.92418	-1.17902
H	3.27171	2.26006	0.44801
H	1.45376	-3.71769	0.44801
H	-2.81415	0.84558	0.44801
H	0.63807	3.51074	-0.46928
H	3.85371	-2.06223	-0.46928
H	-2.58045	-2.06057	-0.46928

64

[2H in 2.2.2] (2+) B3LYP/LANL2DZp

O	-0.06474	1.60462	1.52297
O	-1.98501	-1.94565	1.52297
O	2.04975	-1.83352	1.52297
O	0.06474	1.60462	-1.52297
O	-2.04975	-1.83352	-1.52297
O	1.98501	-1.94565	-1.52297
C	0.39461	2.64023	0.64830
C	-3.11155	-2.06565	0.64830
C	2.71694	-2.74913	0.64830
C	-0.39461	2.64023	-0.64830
C	-2.71694	-2.74913	-0.64830
C	3.11155	-2.06565	-0.64830
N	0.00000	-0.72485	3.24362
N	0.00000	-0.72485	-3.24362
C	-0.24076	0.70073	3.70405

C	-1.11420	-1.64614	3.70405
C	1.35497	-1.22913	3.70405
C	0.24076	0.70073	-3.70405
C	-1.35497	-1.22913	-3.70405
C	1.11420	-1.64614	-3.70405
C	0.46851	1.72547	2.82771
C	-2.35629	-1.54427	2.82771
C	1.88778	-2.35575	2.82771
C	-0.46851	1.72547	-2.82771
C	-1.88778	-2.35575	-2.82771
C	2.35629	-1.54427	-2.82771
H	0.08719	0.76873	4.74767
H	-1.33707	-1.39613	4.74767
H	1.24988	-1.54714	4.74767
H	-0.08719	0.76873	-4.74767
H	-1.24988	-1.54714	-4.74767
H	1.33707	-1.39613	-4.74767
H	-1.31866	0.88096	3.65830
H	-0.73134	-2.66975	3.65830
H	2.05001	-0.38576	3.65830
H	1.31866	0.88096	-3.65830
H	-2.05001	-0.38576	-3.65830
H	0.73134	-2.66975	-3.65830
H	1.56409	1.58862	2.82805
H	-2.78557	-0.52705	2.82805
H	1.22148	-3.23612	2.82805
H	-1.56409	1.58862	-2.82805
H	-1.22148	-3.23612	-2.82805
H	2.78557	-0.52705	-2.82805
H	0.26249	2.72030	3.25962
H	-3.11483	-2.22010	3.25962
H	2.85234	-2.67474	3.25962
H	-0.26249	2.72030	-3.25962
H	-2.85234	-2.67474	-3.25962

H	3.11483	-2.22010	-3.25962
H	0.24606	3.61945	1.13332
H	-3.88530	-2.68390	1.13332
H	3.63924	-3.11009	1.13332
H	-0.24606	3.61945	-1.13332
H	-3.63924	-3.11009	-1.13332
H	3.88530	-2.68390	-1.13332
H	1.46968	2.51879	0.43700
H	-3.54392	-1.07389	0.43700
H	2.07424	-3.61945	0.43700
H	-1.46968	2.51879	-0.43700
H	-2.07424	-3.61945	-0.43700
H	3.54392	-1.07389	-0.43700
H	0.00000	-0.72485	-2.20904
H	0.00000	-0.72485	2.20904

63

[H an 2.2.2] (1+) B3LYP/LANL2DZp

O	1.89682	2.20009	-1.16698
O	-1.88331	-0.34103	-1.16698
O	2.20743	-2.34416	-1.16698
O	2.08008	2.31998	1.81667
O	-2.07877	-0.24227	1.81667
O	2.21963	-2.56281	1.81667
C	1.80059	3.38823	-0.40270
C	-2.86416	-1.01844	-0.40270
C	3.28451	-2.85489	-0.40270
C	2.62225	3.24768	0.87254
C	-3.15326	-0.23658	0.87254
C	2.75195	-3.49620	0.87254
N	0.74031	-0.16170	3.27324
N	0.74031	-0.16170	-2.77664
C	2.19253	0.21316	2.93281

C	-0.31043	0.90852	2.93281
C	0.33884	-1.60679	2.93281
C	1.45373	1.03944	-3.23769
C	-0.65661	-0.14443	-3.23769
C	1.42382	-1.38011	-3.23769
C	2.43259	0.95689	1.62000
C	-1.07455	0.74456	1.62000
C	0.86290	-2.18655	1.62000
C	1.19038	2.29010	-2.40134
C	-1.60804	-0.99784	-2.40134
C	2.63860	-1.77737	-2.40134
H	2.75130	-0.72504	2.94172
H	0.22268	1.86154	2.94172
H	-0.75305	-1.62160	2.94172
H	1.21166	1.27109	-4.29530
H	-0.73619	-0.46990	-4.29530
H	1.74547	-1.28629	-4.29530
H	2.53414	0.85929	3.74984
H	-1.04080	0.88130	3.74984
H	0.72760	-2.22569	3.74984
H	2.53440	0.85370	-3.20129
H	-1.03609	0.88432	-3.20129
H	0.72263	-2.22313	-3.20129
H	1.90913	0.51499	0.76192
H	-0.43012	0.51218	0.76192
H	0.74194	-1.51227	0.76192
H	0.11186	2.42608	-2.20938
H	-1.18655	-1.99985	-2.20938
H	3.29563	-0.91134	-2.20938
H	3.51408	0.86871	1.41754
H	-1.53894	1.72525	1.41754
H	0.24579	-3.07906	1.41754
H	1.54281	3.17247	-2.96595
H	-2.54842	-1.13381	-2.96595

H	3.22654	-2.52377	-2.96595
H	2.64088	4.21677	1.38860
H	-4.00184	-0.70499	1.38860
H	3.58189	-3.99688	1.38860
H	2.19247	4.25389	-0.97085
H	-3.80978	-1.11190	-0.97085
H	3.83825	-3.62710	-0.97085
H	3.65830	2.96859	0.62010
H	-3.42959	0.80020	0.62010
H	1.99223	-4.25389	0.62010
H	0.74748	3.60852	-0.14563
H	-2.52837	-2.04061	-0.14563
H	4.00184	-2.05301	-0.14563
H	0.74031	-0.16170	4.29530

64

[2H an 2.2.2] (2+) B3LYP/LANL2DZp

O	1.44548	-2.04055	-1.63197
O	1.53274	2.24401	-2.16895
O	1.53233	0.10425	1.75191
O	-1.53778	-2.25097	-2.19913
O	-1.45209	2.03495	-1.61583
O	-1.53723	-0.14898	1.74497
C	0.68118	-3.23909	-1.84424
C	0.46518	2.98348	-2.78102
C	0.63126	0.39692	2.83159
C	-0.46603	-2.98310	-2.81236
C	-0.68420	3.23357	-1.81409
C	-0.64045	-0.45170	2.82560
N	3.53639	0.16950	-0.87567
N	-3.53644	-0.18518	-0.88198
C	3.50654	-1.31894	-0.51160
C	3.17443	0.49646	-2.33634

C	3.04234	1.16765	0.17976
C	-3.16757	-0.49071	-2.34555
C	-3.50803	1.29789	-0.49690
C	-3.04703	-1.19760	0.16184
C	2.17545	-2.05849	-0.41131
C	1.74896	0.93203	-2.65709
C	1.60563	1.05569	0.70338
C	-1.74238	-0.92881	-2.66425
C	-2.17742	2.03780	-0.39234
C	-1.61208	-1.09474	0.69143
H	4.00089	-1.39024	0.46563
H	3.41575	-0.40486	-2.90807
H	3.18126	2.14829	-0.28457
H	-3.40001	0.42120	-2.90380
H	-3.99837	1.35468	0.48327
H	-3.18534	-2.17201	-0.31562
H	4.14576	-1.80204	-1.26033
H	3.85505	1.30262	-2.63455
H	3.72829	1.06834	1.02942
H	-3.85053	-1.28822	-2.66104
H	-4.15098	1.79038	-1.23627
H	-3.73576	-1.10849	1.01038
H	1.57121	-1.66379	0.41420
H	1.02107	0.21088	-2.26624
H	0.89404	0.83169	-0.10224
H	-1.01319	-0.21922	-2.25512
H	-1.56992	1.63364	0.42616
H	-0.89645	-0.87024	-0.11042
H	2.47138	-3.08722	-0.14515
H	1.68746	0.90791	-3.75864
H	1.36143	2.06178	1.07912
H	-1.67256	-0.88471	-3.76471
H	-2.47350	3.06295	-0.11280
H	-1.37455	-2.10405	1.06288

H	1.33496	-4.02593	-2.25577
H	0.87587	3.95720	-3.08267
H	1.17098	0.17975	3.76471
H	-0.87410	-3.95530	-3.12215
H	-1.33479	4.02593	-2.21993
H	-1.18330	-0.24318	3.75891
H	0.26514	-3.60345	-0.89170
H	0.10056	2.47397	-3.68531
H	0.37023	1.46595	2.83427
H	-0.10014	-2.46637	-3.71209
H	-0.27000	3.58767	-0.85691
H	-0.37910	-1.52059	2.81935
H	4.54556	0.34952	-0.86943
H	-4.54556	-0.36549	-0.88270

83

Pd3 (L2) 2 B3LYP/LANL2DZp

O	1.34499	1.17246	-0.28633
O	-1.34499	1.17246	0.28633
O	1.34550	-1.88481	2.05924
O	-1.34550	-1.88481	-2.05924
O	1.34253	-2.38704	-1.76786
O	-1.34253	-2.38704	1.76786
O	1.37558	4.10111	-0.28274
O	-1.37558	4.10111	0.28274
O	1.37494	-3.35950	4.59124
O	-1.37494	-3.35950	-4.59124
O	1.37181	-3.85466	-4.30429
O	-1.37181	-3.85466	4.30429
C	2.57093	1.36490	-0.55245
C	-2.57093	1.36490	0.55245

C	2.57252	-1.75613	2.35774
C	-2.57252	-1.75613	-2.35774
C	2.56767	-2.71663	-1.80082
C	-2.56767	-2.71663	1.80082
C	2.61046	3.87608	-0.53118
C	-2.61046	3.87608	0.53118
C	2.61015	-3.03328	4.52076
C	-2.61015	-3.03328	-4.52076
C	2.60661	-3.95777	-3.98468
C	-2.60661	-3.95777	3.98468
C	3.22856	2.61235	-0.66244
C	-3.22856	2.61235	0.66244
C	3.22901	-2.28831	3.49184
C	-3.22901	-2.28831	-3.49184
C	3.22448	-3.43754	-2.82560
C	-3.22448	-3.43754	2.82560
C	3.44531	5.13494	-0.68929
C	-3.44531	5.13494	0.68929
C	3.44427	-3.52683	5.69009
C	-3.44427	-3.52683	-5.69009
C	3.44059	-4.72705	-4.99431
C	-3.44059	-4.72705	4.99431
C	3.38457	0.09034	-0.83634
C	-3.38457	0.09034	0.83634
C	3.38817	-0.87530	1.39546
C	-3.38817	-0.87530	-1.39546
C	3.38370	-2.32457	-0.55656
C	-3.38370	-2.32457	0.55656
H	4.49823	4.91347	-0.89375
H	-4.49823	4.91347	0.89375
H	4.49777	-3.24089	5.60062
H	-4.49777	-3.24089	-5.60062
H	4.49316	-4.79605	-4.69936
H	-4.49316	-4.79605	4.69936

N	3.01514	-1.03637	0.00143
N	-3.01514	-1.03637	-0.00143
H	3.36980	5.73584	0.22685
H	-3.36980	5.73584	-0.22685
H	3.36668	-4.62051	5.75290
H	-3.36668	-4.62051	-5.75290
H	3.36724	-4.23463	-5.97323
H	-3.36724	-4.23463	5.97323
H	4.46479	0.34089	-0.78995
H	-4.46479	0.34089	0.78995
H	4.46798	-1.04568	1.58655
H	-4.46798	-1.04568	-1.58655
H	4.46317	-2.40902	-0.80048
H	-4.46317	-2.40902	0.80048
H	3.03458	5.73831	-1.50995
H	-3.03458	5.73831	1.50995
H	3.03407	-3.11673	6.62273
H	-3.03407	-3.11673	-6.62273
H	3.02699	-5.73831	-5.10617
H	-3.02699	-5.73831	5.10617
H	3.16504	-0.17311	-1.88180
H	-3.16504	-0.17311	1.88180
H	3.17397	0.16278	1.69033
H	-3.17397	0.16278	-1.69033
H	3.16824	-3.09886	0.19489
H	-3.16824	-3.09886	-0.19489
H	4.29487	2.59809	-0.87473
H	-4.29487	2.59809	0.87473
H	4.29526	-2.09942	3.58588
H	-4.29526	-2.09942	-3.58588
H	4.29009	-3.61537	-2.70628
H	-4.29009	-3.61537	2.70628
Pd	0.00000	2.64381	0.00000
Pd	0.00143	-2.87445	3.18653

Pd	-0.00143	-2.87445	-3.18653
----	----------	----------	----------

84

[H in Pd3(L2)2] (1+) B3LYP/LANL2DZp

Pd	-2.91151	0.15718	-0.79457
Pd	2.90840	0.47410	-3.17389
Pd	2.07720	-0.34983	3.01184
O	-1.40868	1.53509	-0.68282
O	2.21861	1.66608	-1.66624
O	1.26416	1.18583	1.93929
O	1.86067	-1.46284	1.36729
O	-1.51876	-1.22482	-0.41967
O	1.73218	-0.95742	-2.42724
O	-4.30441	1.59098	-1.18356
O	4.10272	1.95331	-3.90382
O	2.27578	0.81085	4.67336
O	2.85282	-1.84925	4.08922
O	-4.39565	-1.18022	-0.93362
O	3.61692	-0.68593	-4.64460
C	-1.59577	2.77853	-0.91485
C	2.65352	2.85285	-1.47280
C	1.01634	2.32982	2.45395
C	2.12847	-2.70968	1.31689
C	-1.75197	-2.47957	-0.41067
C	1.69758	-2.15092	-2.87803
C	-4.06994	2.83090	-1.31122
C	4.23685	3.10893	-3.39864
C	1.90718	2.02009	4.77599
C	2.98683	-3.04568	3.65081
C	-4.22310	-2.44675	-0.84571
C	3.31036	-1.92181	-4.78677
C	-2.78695	3.45275	-1.18991
C	3.56233	3.59164	-2.23266

C	1.29871	2.79620	3.73921
C	2.64282	-3.50670	2.35859
C	-2.99452	-3.11006	-0.61921
C	2.42579	-2.66379	-3.96965
C	-5.28165	3.68558	-1.62107
C	5.20642	4.01899	-4.12421
C	2.14931	2.65305	6.13078
C	3.57287	-4.00821	4.66387
C	-5.49584	-3.25224	-1.01163
C	3.99706	-2.59328	-5.95886
C	-0.28855	3.57875	-0.91960
C	2.09548	3.48174	-0.19129
C	0.26716	3.25764	1.49112
C	1.90028	-3.35913	-0.05676
C	-0.53293	-3.35561	-0.08316
C	0.70674	-3.07915	-2.15873
H	-5.04528	4.75404	-1.65551
H	5.23997	5.02573	-3.69522
H	1.87939	3.71384	6.15394
H	3.65547	-5.02573	4.26897
H	-5.31448	-4.33013	-0.95335
H	3.73310	-3.65228	-6.04239
N	0.69136	2.99973	0.06819
N	0.69136	-2.89263	-0.71666
H	-6.05516	3.50278	-0.86411
H	4.92247	4.07802	-5.18280
H	3.20678	2.53519	6.40022
H	2.94404	-4.01377	5.56392
H	-5.95470	-3.00906	-1.97903
H	5.08475	-2.49391	-5.84662
H	-0.44272	4.63579	-0.67927
H	2.08713	4.57595	-0.22999
H	0.42968	4.31660	1.71710
H	1.94406	-4.46012	0.05944

H	-0.78046	-4.41001	-0.31677
H	0.91048	-4.12354	-2.46751
H	-5.69666	3.37523	-2.58968
H	6.20994	3.57406	-4.08243
H	1.56081	2.11321	6.88510
H	4.56771	-3.65250	4.96367
H	-6.20994	-2.96074	-0.22984
H	3.71632	-2.07427	-6.88510
H	0.16917	3.49890	-1.91245
H	2.70981	3.15673	0.65643
H	-0.80488	3.03731	1.55299
H	2.76394	-3.07058	-0.67414
H	-0.40178	-3.29456	1.00745
H	-0.28807	-2.82059	-2.55094
H	-2.73895	4.52916	-1.33541
H	3.78631	4.60585	-1.91120
H	1.02673	3.82139	3.97827
H	2.80530	-4.56015	2.14820
H	-3.01560	-4.19584	-0.58684
H	2.28438	-3.71242	-4.21624
H	0.69136	1.96674	-0.06941

85

[2H in Pd3(L2)2] (2+) B3LYP/LANL2DZp

O	-1.09750	1.37390	-0.32618
O	2.35099	1.37390	-1.66481
O	1.78603	1.37390	1.99099
O	-1.09750	-1.37390	0.32618
O	1.78603	-1.37390	-1.99099
O	2.35099	-1.37390	1.66481
O	-4.02923	1.32396	-0.34456
O	3.83277	1.32396	-4.19457
O	3.23597	1.32396	4.53913

O	-4.02923	-1.32396	0.34456
O	3.23597	-1.32396	-4.53913
O	3.83277	-1.32396	4.19457
C	-1.36699	2.59204	-0.64034
C	2.75781	2.59204	-1.74111
C	1.64870	2.59204	2.38145
C	-1.36699	-2.59204	0.64034
C	1.64870	-2.59204	-2.38145
C	2.75781	-2.59204	1.74111
C	-3.87113	2.54675	-0.64919
C	4.01754	2.54675	-3.90534
C	2.89311	2.54675	4.55453
C	-3.87113	-2.54675	0.64919
C	2.89311	-2.54675	-4.55453
C	4.01754	-2.54675	3.90534
C	-2.60674	3.20598	-0.78822
C	3.50575	3.20598	-2.74083
C	2.14052	3.20598	3.52905
C	-2.60674	-3.20598	0.78822
C	2.14051	-3.20598	-3.52905
C	3.50575	-3.20598	2.74083
C	-5.14459	3.32310	-0.89362
C	4.86595	3.32310	-4.88597
C	3.31816	3.32310	5.77959
C	-5.14459	-3.32310	0.89362
C	3.31816	-3.32310	-5.77959
C	4.86595	-3.32310	4.88597
C	-0.10524	3.41627	-0.91298
C	2.36305	3.41627	-0.51209
C	0.78172	3.41627	1.42507
C	-0.10524	-3.41627	0.91298
C	0.78172	-3.41627	-1.42507
C	2.36305	-3.41627	0.51209
H	-4.99496	4.40336	-0.79465

H	4.70543	4.40336	-4.80588
H	3.32906	4.40336	5.60052
H	-4.99496	-4.40336	0.79465
H	3.32906	-4.40336	-5.60052
H	4.70543	-4.40336	4.80587
N	1.01317	2.98064	0.00000
N	1.01317	-2.98064	0.00000
H	-5.92511	2.98323	-0.20395
H	4.65895	2.98323	-5.90676
H	4.30569	2.98323	6.11071
H	-5.92511	-2.98323	0.20396
H	4.30569	-2.98323	-6.11071
H	4.65895	-2.98323	5.90676
H	-0.27020	4.48998	-0.77910
H	2.32958	4.48998	-0.72188
H	0.98014	4.48998	1.50099
H	-0.27020	-4.48998	0.77910
H	0.98014	-4.48998	-1.50099
H	2.32958	-4.48998	0.72188
H	-5.49116	3.11271	-1.91654
H	5.92511	3.11271	-4.67465
H	2.60557	3.11271	6.59119
H	-5.49116	-3.11271	1.91654
H	2.60557	-3.11271	-6.59119
H	5.92511	-3.11271	4.67465
H	0.22518	3.23057	-1.94190
H	3.08891	3.23057	0.28853
H	-0.27457	3.23057	1.65338
H	0.22518	-3.23057	1.94190
H	-0.27457	-3.23057	-1.65338
H	3.08891	-3.23057	-0.28853
H	-2.62572	4.26250	-1.04409
H	3.73683	4.26250	-2.62932
H	1.92841	4.26250	3.67342

H	-2.62572	-4.26250	1.04409
H	1.92841	-4.26250	-3.67342
H	3.73683	-4.26250	2.62932
Pd	-2.55191	0.00000	0.00000
Pd	2.79571	-0.00000	-3.08745
Pd	2.79571	0.00000	3.08745
H	1.01317	1.94066	0.00000
H	1.01317	-1.94066	0.00000

84

[H an Pd3(L2)2] (1+) B3LYP/LANL2DZp

Pd	0.71438	3.27220	-0.26451
Pd	-3.20441	-0.85737	0.16471
Pd	2.86518	-3.20819	-0.00772
O	0.17171	1.80377	1.01041
O	-1.80953	-0.64931	1.64614
O	1.35510	-2.72770	1.25309
O	-1.69072	-1.20177	-1.10481
O	1.99196	-1.98488	-1.35120
O	-0.04608	2.06353	-1.64937
O	1.65346	4.26168	1.28710
O	-4.72899	-0.46774	1.45585
O	3.75778	-4.34355	1.43712
O	-4.60757	-1.05655	-1.24884
O	4.35948	-3.71608	-1.23426
O	1.37128	4.59924	-1.63277
C	1.00891	1.43723	1.90298
C	-2.10317	-0.27253	2.82850
C	1.40805	-2.89795	2.51968
C	-1.84807	-1.34483	-2.36456
C	2.46317	-1.77348	-2.51960
C	0.33497	2.07818	-2.86762
C	2.08299	3.65915	2.31749

C	-4.60053	-0.15269	2.67836
C	3.43360	-4.36204	2.66244
C	-4.35479	-1.25670	-2.48708
C	4.47079	-3.28456	-2.43722
C	1.44609	4.32519	-2.88137
C	1.90403	2.26030	2.59796
C	-3.36393	-0.04012	3.38511
C	2.34918	-3.62744	3.25088
C	-3.06937	-1.37660	-3.06647
C	3.60563	-2.37641	-3.08612
C	1.04206	3.11428	-3.50489
C	2.85790	4.51736	3.29650
C	-5.89906	0.12287	3.40889
C	4.27157	-5.26578	3.54260
C	-5.58989	-1.36341	-3.35841
C	5.66751	-3.84476	-3.17937
C	2.03209	5.44030	-3.72394
C	1.03939	-0.08801	2.05159
C	-0.89737	-0.01340	3.74751
C	0.24578	-2.21033	3.24457
C	-0.54564	-1.53604	-3.15553
C	1.74169	-0.72271	-3.38244
C	-0.09940	0.82463	-3.64310
H	3.39623	3.92011	4.04054
H	-5.75017	0.29827	4.47934
H	4.19400	-5.00096	4.60287
H	-5.34077	-1.50237	-4.41520
H	5.75628	-3.43536	-4.19059
H	2.18419	5.13812	-4.76512
N	0.39507	-0.67877	3.30793
N	0.37383	-0.40828	-3.00203
H	2.15249	5.17835	3.82034
H	-6.58136	-0.72441	3.26446
H	5.31786	-5.23011	3.21896

H	-6.19674	-0.45617	-3.23977
H	5.57560	-4.93771	-3.23598
H	2.98484	5.76724	-3.28834
H	2.07830	-0.42934	2.06925
H	-1.10527	-0.36432	4.76512
H	0.13325	-2.55198	4.27882
H	-0.79456	-1.74872	-4.21300
H	1.83475	-1.04591	-4.44009
H	0.21620	0.90943	-4.69975
H	3.56030	5.15755	2.74955
H	-6.37722	1.00501	2.96144
H	3.92052	-6.30066	3.41751
H	-6.19913	-2.21013	-3.01465
H	6.58136	-3.62347	-2.61257
H	1.34912	6.30066	-3.69761
H	0.52400	-0.51226	1.19265
H	-0.69286	1.06357	3.78952
H	-0.66486	-2.40112	2.67441
H	-0.06213	-2.42773	-2.73808
H	2.34069	0.19737	-3.29228
H	-1.19731	0.82359	-3.63053
H	2.53214	1.82207	3.37220
H	-3.41404	0.25186	4.43171
H	2.21803	-3.71062	4.32704
H	-3.02402	-1.52569	-4.14142
H	3.85046	-2.10827	-4.11067
H	1.24697	3.00710	-4.56666
H	1.05588	-0.48815	4.06735

85

[2H an Pd3(L2)2] (2+) B3LYP/LANL2DZp

O	1.54873	-1.69571	2.94586
O	-1.26002	-0.86637	-2.61057

O	1.53947	0.77533	0.49110
O	-1.38836	0.81438	0.59211
O	1.13864	-1.64170	-1.63195
O	-0.87985	-2.05029	1.80527
O	1.08120	-3.79128	4.86507
O	-0.94802	-2.47603	-4.98005
O	1.47143	3.63654	1.14297
O	-1.21394	3.67726	1.17746
O	1.71995	-3.17818	-4.02690
O	-1.62050	-4.04141	3.77971
C	2.76133	-2.08349	3.12411
C	-2.49851	-1.10020	-2.86655
C	2.78921	1.06037	0.49528
C	-2.62798	1.12028	0.70898
C	2.11810	-2.34740	-1.19855
C	-1.92856	-2.52322	1.24073
C	2.34925	-3.78451	4.90639
C	-2.20995	-2.35133	-5.00990
C	2.73140	3.49730	1.09584
C	-2.47928	3.58092	1.16173
C	2.70023	-3.56479	-3.31552
C	-2.62517	-4.16152	3.00978
C	3.21264	-3.06608	3.99866
C	-3.02029	-1.79730	-3.95081
C	3.41178	2.27404	0.79949
C	-3.20692	2.37177	0.93066
C	2.90623	-3.23845	-1.93109
C	-2.79968	-3.48828	1.75255
C	2.98058	-4.59059	6.01777
C	-2.89252	-2.81373	-6.27620
C	3.53424	4.75340	1.34761
C	-3.22696	4.86634	1.43419
C	3.69571	-4.45274	-4.02761
C	-3.70125	-5.10351	3.50181

C	3.74392	-1.26865	2.28060
C	-3.41517	-0.45466	-1.82586
C	3.72172	-0.06770	0.03187
C	-3.60090	-0.06645	0.67121
C	2.29177	-2.17944	0.31713
C	-2.08120	-1.95528	-0.17753
H	3.90064	-5.08269	5.67905
H	-3.85526	-3.29209	-6.05772
H	4.55793	4.53066	1.66695
H	-4.29466	4.78245	1.20841
H	4.44795	-4.86849	-3.34973
H	-4.37798	-5.41846	2.70035
N	3.53902	-1.40767	0.74321
N	-3.32428	-1.09984	-0.41560
H	2.27080	-5.33134	6.39805
H	-2.24282	-3.50047	-6.82703
H	3.02949	5.37334	2.09660
H	-2.78236	5.68017	0.84885
H	4.20080	-3.86353	-4.80599
H	-4.29055	-4.58979	4.27581
H	4.78678	-1.53108	2.48200
H	-4.47079	-0.48789	-2.11231
H	4.76810	0.21530	0.18149
H	-4.62664	0.28144	0.51299
H	2.37378	-3.16219	0.79437
H	-2.14425	-2.77599	-0.90085
H	3.25135	-3.91174	6.84053
H	-3.09397	-1.93824	-6.91188
H	3.58090	5.33220	0.41297
H	-3.10709	5.12490	2.49617
H	3.16221	-5.26590	-4.53550
H	-3.23971	-5.97980	3.97095
H	3.58577	-0.21147	2.51447
H	-3.10114	0.58588	-1.70540

H	3.55928	-0.25662	-1.03548
H	-3.55940	-0.60240	1.62707
H	1.43027	-1.64211	0.70491
H	-1.21556	-1.33475	-0.39103
H	4.28149	-3.24702	4.08278
H	-4.09960	-1.85712	-4.06910
H	4.49723	2.31739	0.77367
H	-4.29086	2.43930	0.96460
H	3.70521	-3.77053	-1.41716
H	-3.64746	-3.80129	1.14477
Pd	-0.00800	-2.87376	3.41016
Pd	0.20589	-2.00674	-3.36906
Pd	0.10275	2.19256	0.84686
H	4.32448	-1.97689	0.41371
H	-4.11382	-1.75027	-0.35762